

SZEZONÁLIS LÉGKÖRI AEROSZOL SZÉNIZOTÓP ÖSSZETÉTEL VÁLTOZÁSOK DEBRECENBEN

Major István¹, Gyökös Brigitta^{1,2}, Furu Enikő¹,
Futó István¹, Horváth Anikó¹, Kertész Zsófia¹, Molnár Mihály¹

¹MTA Atommagkutató Intézet (ATOMKI), 4026 Debrecen, Bem tér 18/c,
imajor@atomki.hu

² Debreceni Egyetem Műszaki Kar, Debrecen

Összefoglaló: Vizsgálataink első lépéseként a légköri aeroszol folyamatos, integrált mintavételére egy kétfokozatú mintavevő lett letelepítve Debrecen belvárosában. Az aeroszol szűrők feldolgozása során, párhuzamos mintákon teszteltük az új, teljes széntartalom meghatározási módszerünk reprodukálhatóságát. A minták elemanalizátoros égetését követően a szén stabilizotóp-arány értékeket mértük meg és a teljes széntartalmat számoltuk ki. A párhuzamos minták eredményei alapján a minta előkészítési módszer jól reprodukálható, az eredmények hibán belül jó egyezést adtak. Bemutatjuk még a széntartalmú aeroszol tömegkoncentrációjának és stabilizotóp-arányának évszakos változásait Debrecen városában egy évre.

Kulcsszavak: légkör, aeroszol, szén, stabilizotóp-arány

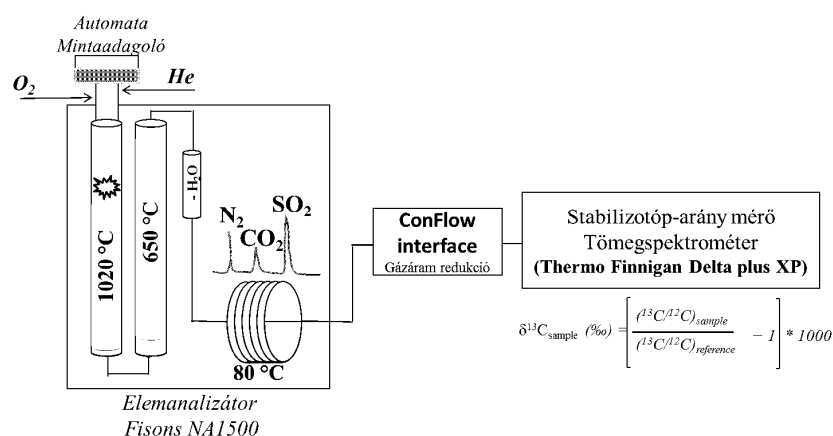
Bevezető

A széntartalmú aeroszol olyan kulcsfontosságú hányadát jelenti a légköri szálló pornak, mely közvetlenül befolyásolja a környezet minőségét illetve közvetett veszélyt jelent az emberek egészségére (Künzli et al., 2000). Kémiai összetételét tekintve az aeroszol összes széntartalma (TC) - a szervesetlen karbonátokon kívül - úgynevezett szerves (OC) és grafit jellegű (EC/korom) szubfrakciókból tevődik össze (Kriváncsy et al., 2001;). Magyarországi vonatkozásban Molnár és munkatársai nyári időszakban vett aeroszol mintákon végzett vizsgálataikban mutatták ki, hogy városi háttérterületen a szervesetlen ionok részesedése mellett a széntartalom egyre nagyobb hangsúlyt kap, és mennyisége az aeroszol tömegének az 50%-át is túllépheti (Molnár et al., 1999). Az elmúlt évtizedekben számos nyomjelzőt kipróbáltak az aeroszol különböző forrásainak beazonosítására, de ezek alkalmazhatóságát sokszor korlátozta a kémiai aktivitásuk és a kibocsátási körülményüktől is függő légköri életidejük. A fosszilis és jelenkori források, illetve a kémiai alkotórészek nagy száma szintén jelentős bizonytalansággal terhelte ezeket a kutatásokat (Szidat et al., 2006). Jelen tanulmány célja, hogy a helyben gyűjtött PM_{2,5} frakciójú széntartalmú aeroszol összes széntartalmát határozzuk meg egy újszerű méréstechnikával, mely egyben lehetőséget biztosít az összes széntartalom on-line stabilizotóp-arány ($\delta^{13}\text{C}$) mérésére is. A kidolgozott mérési módszer segítségével bemutatjuk a széntartalmú aeroszol tömegkoncentrációk és a

stabilizotóp-arány értékek évszakos változásának jellegzetességeit Debrecen városában.

Anyag és Módszer

Légköri széntartalmú aeroszol mintákat 2010 óta gyűjtünk folyamatosan az ATOMKI egyik épületének tetején elhelyezett mintavevővel. A kétfokozatú mintavevő 10 dm³ levegő/perc átlagos mintavételi sebességgel, párhuzamosan gyűjtötte a PM₁₀ méretű aeroszolt egy 37 mm, míg a PM_{2,5} méretűt egy 47 mm átmérőjű kvarc szűrőre. A kvarc szűrők a mintavétel előtt legalább 12 órát töltöttek egy 850 °C fokra fűtött kemencébe, hogy az esetleges szén-szennyeződések eltávolítsuk róluk. A mintacsere alkalmával bekerült szűrőkre 1 vagy 2 teljes hétig gyűjtöttük az aeroszol mintákat, elkerülendő a szűrők esetleges eltömődését. A mintavételt követően a szűrőket előzetesen kifűtött alumínium fóliába csomagoltuk és fagyasztóládában -20 °C fokon tároltuk a mintafeldolgozás napjáig.



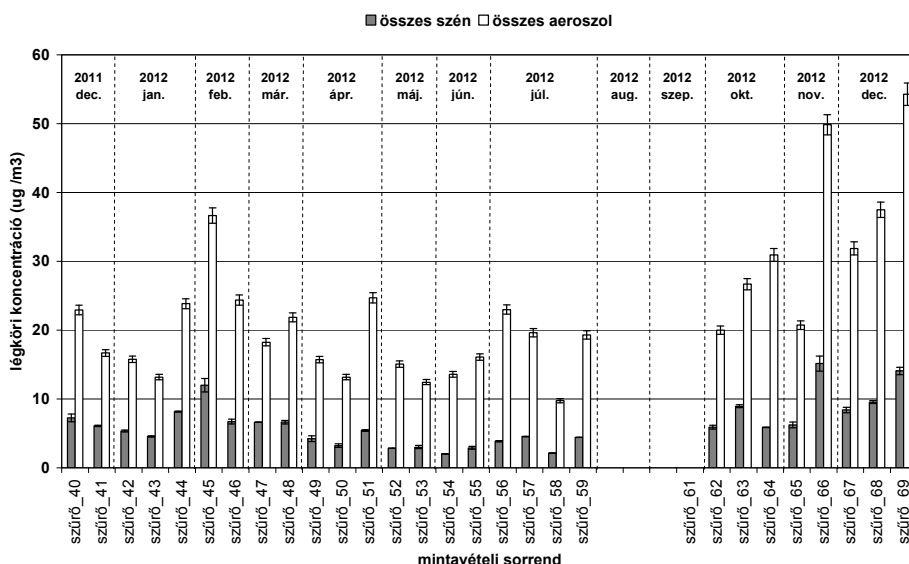
1. ábra. A Delta XP Plus stabilizotóp-arány mérő tömegspektrométerhez kapcsolt Fisons elemanalizátor kapcsolási módja és a mérés menete.

Az elemanalizátoros mérésekre történő minta előkészítés során a mintákból 5,5 és 7,9 mm átmérőjű korongokat szűrtünk ki és nagy tisztaságú alumínium csónakokba mértük be azokat, háromszoros mennyiségű égést fokozó V₂O₅-regagenssel együtt. Az így előkészített mintákat on-line méréstechnikával, egy Thermo Finnigan Delta XP Plus stabilizotóp-arány mérő tömegspektrométerhez kapcsolt Fisons NA 1500 elemanalizátor segítségével égettük el, illetve analizáltuk széntartalomra és izotóparányra (1. ábra). A szén stabilizotóp-arány méréséhez a mintákat egy mintaadagoló segítségével, hélium vivőgáz áramban plusz oxigén hozzáadásával égettük el egy volfrám-oxiddal töltött 1050 °C-os oxidációs oszlopon. Ezután a minta vivőgáz áram segítségével egy gázáram-redukáló open split egységen keresztül a tömegspektrométer ionforrásába jutott.

Itt elektronütközéses ionizációt követően a pozitív töltésű ionok tömeg/töltés szerint a mágnes analízátorban szeparálódnak, majd tömegszámuként külön-külön egyedi Faraday-kalitkákban detektálhatóak. A mérést minden ötödik ismeretlen minta után folyamatosan stabilizotóp-arányra és szénmennységre is kalibráltuk egy szulfanilamid nemzetközi standard anyag kontroll mérése segítségével (Carlo Erba, $\delta^{13}\text{C}$ (vsPDB) = -26,69 ‰, C tartalom: 41,87%). Minden egyes ismeretlen mintából két-három párhuzamos mérést végeztünk, így a párhuzamos eredmények szórása adta meg a mérés hibáját. Az eredményeket minden esetben $\delta^{13}\text{C}$ fejezzük ki ‰-ben, egy nemzetközileg referencia szintre (Pee Dee Belemnite, vsPDB) vonatkoztatva. Az aeroszol minták teljes tömegét a kvarcszűrők 1-2 hetes mintavétele során bekövetkezett tömegnövekedéséből határoztuk meg nagyérzékenységű mikro-mérlegeléssel.

Eredmények

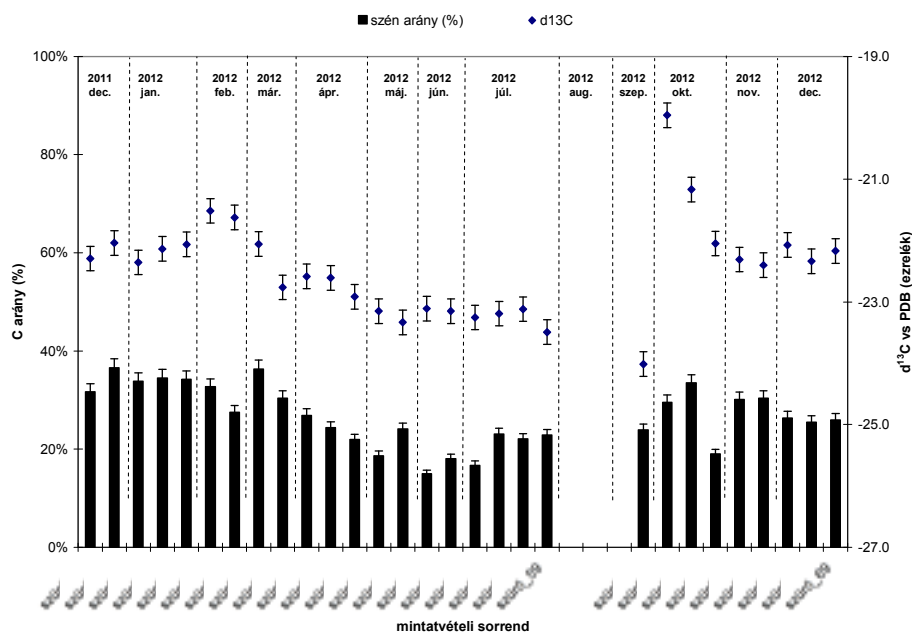
A 2012-es év folyamán összesen 29 db egyedi szűrőre gyűjtöttünk a városi levegőből aeroszolt 1-2 hetes mintavételi intervallumokban. A 2012. augusztus-szeptember közötti időszak mintavevő probléma miatt időszakosan kimaradt a mintavételből. A 2. ábrán látható, hogy a téli hónapokban (november, december, február) figyelhettünk meg magasabb légköri aeroszol koncentráció értékeket, melyekhez magasabb összes széntartalom értékek társultak.



2. ábra: A városi aeroszol és abban az összes szén koncentráció alakulása Debrecen levegőjében 2012-ben, 1-2 hetes felbontással.

A maximum $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ körüli összes aeroszol koncentrációkhoz $14\text{--}15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ -es összes széntartalom párosult, míg éves átlagban mindössze $23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ -

es összes aeroszol koncentráció volt jellemző, átlagosan $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ -es összes széntartalom mellett. A 2012-ben gyűjtött debreceni aeroszol minták összes széntartalmára mért stabilizotóp-arány eltolódás értékeket, illetve az aeroszolban a szén arányát a 3. ábra mutatja. A szén aránya az aeroszolban jellegzetes szezonális ingadozást mutatott: 35% feletti téli maximummal, s 15% közeli nyári minimummal. A széntartalom jellegzetes hullámzását a stabilizotóp-arány változása is általában követte, a téli maximumok közelében jellemzően pozitívabb (maximum -20‰), míg a nyári szén arány minimumok idején jellemzően negatívabb (minimum -24‰) értékekkel.



3. ábra: A városi aeroszolban a szén arányának változása, és a szén stabilizotóp-arány eltolódás ($\delta^{13}\text{C}$) alakulása az egymást követő mintavételi időszakok szerint.

Következtetések

A kidolgozott újszerű aeroszol széntartalom mérési módszer, mely lehetővé teszi az on-line $\delta^{13}\text{C}$ stabilizotóp-arány mérést is, igen jó reprodukálhatóságot mutatott a párhuzamos minták mérései alapján. Az új módszerrel egyéves adatsort mértünk Debrecen belvárosának levegőjében a széntartalmú aeroszol koncentrációjának alakulására. A széntartalom változásokkal korreláló szén stabilizotóp-arány változások mögött a lehetséges aeroszol szénforrások dominanciájának szezonális eltolódásai állnak, melyek tisztázása az egyes lehetséges források (fatüzelés, fosszilis tüzelés, közlekedés, növényi másodlagos aeroszolak, stb.) stabilizotóp jellemzőinek további vizsgálataival lehetségessé válhat.

Köszönetnyilvánítás

Major István publikációt megalapozó kutatása a TÁMOP 4.2.4.A/1-11-1-2012-0001 azonosító számú „Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése országos program” című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Irodalom

- Krivácsy, Z., Sávári Z, Temesi D, Baltensperger U, Nyeki S, Weingartner E, Kleefeld S, Jennings SG. **2001**. Role of organic and black carbon in the chemical composition of atmospheric aerosol at European background sites. *Atmospheric Environment* 35:6231–44
- Künzli, N., et al., **2000**. Public-health impact of outdoor and traffic-related air pollution: a European assessment. *The Lancet* 356, 795–801
- Molnár, A., Mészáros, E., Hansson, H.C., Karlsson, H., Gelencsér, A., Kiss, Gy., Krivácsy Z., **1999**. The importance of organic and elemental carbon in the fine atmospheric aerosol particles. *Atmospheric Environment* 33, 2745-2750.
- Szidat, S., Jenk, T.M., Synal, H.A., Kalberer, M., Wacker, L., Hajdas, I., Kasper-Giebl, A., Baltensperger, U., **2006**. Contributions of fossil fuel, biomass-burning, and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zurich as traced by ^{14}C . *Journal of Geophysical Research* 111, D07206.

SEASONAL CARBON ISOTOPE RATIO VARIATIONS IN THE ATMOSPHERIC AEROSOL OF DEBRECEN CITY

Abstract: Firstly a two stage sampler was installed for nonstop and integrated sampling of the atmospheric carbonaceous aerosol in the city of Debrecen. The reproducibility of our new method for determination of total carbon content was tested via several, abreast prepared samples. Following the combustion of the samples by elemental analyzer, the stable isotope ratio values were measured and the total carbon content was calculated. Based on the output of parallel samples the preparation method is well reproducible, the achieved results were in a good agreement within the given error. The seasonal variability of mass concentration and stable isotope ratios of carbonaceous aerosol in Debrecen will be also presented for a year long period.

Keywords: atmosphere, aerosol, carbon, stable isotope ratio